

新型聚乙烯填料生物滴滤床净化硫化氢气体的启动研究

伍永钢¹, 任洪强^{1*}, 丁丽丽^{1, 2}, 吴吉春²

(1. 南京大学环境学院污染控制与资源化研究国家重点实验室, 南京 210093; 2. 南京大学地球科学系, 南京 210093)

摘要: 研究了新型高密度聚乙烯改良型拉西环填料生物滴滤床净化硫化氢气体的启动过程, 重点比较了启动过程中不同的挂膜方式对启动时间及效能的影响。结果表明, 采用液相连续流强化挂膜法成膜时间短, 在环境温度 20~ 28℃ 时 7 d 可以挂膜成功。在启动过程中, 随着工艺参数的突然改变 (GRT 缩短) 和入口浓度波动, 液相连续流强化挂膜后反应器的硫化氢去除率更稳定。在进气浓度最高为 343 mg/m³ 时硫化氢去除率稳定在 95% 以上。试验过程中还发现, 将 SO₄²⁻ 浓度作为活性污泥驯化完成的监测指标, 液相 S²⁻ 去除率作为挂膜完成的监测指标更合理。启动结束后, 通过 2 种途径减去喷淋液中的碳源并未影响硫化氢的去除率, 这进一步表明生物滴滤床中硫化氢的净化主要由自养菌完成。

关键词: 新型填料; 生物滴滤床; 硫化氢气体; 启动; 生物法脱臭

中图分类号: X701.7 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2006)12-2396-05

Study on the Start-up of an Innovative Polyethylene Carrier Biotrickling Filter Treating Waste Gas Containing Hydrogen Sulphide

WU Yong-gang¹, REN Hong-qiang¹, DING Li-li^{1, 2}, WU Ji-chun²

(1. State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, School of Environment, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

Abstract: Start-up of an innovative biotrickling bed packed with high density polyethylene carrier was studied. Two biofilm formation methods, continuous liquid stream (CLS) and gas-liquid phase joint (GLJ) biofilm formation, were studied for a quick start-up of biotrickling bed reactor treating gaseous hydrogen sulfide. Results show that the start-up time of the former is shorter, i. e. about 7 d at temperature 20~ 28℃. More steady performance was found in the reactor with CLS biofilm formation when sudden changes of GRT and inlet sulfide concentration happened. The removal efficiency of the former kept above 95% when inlet hydrogen sulphide concentration below 343 mg/m³. Furthermore, the removal efficiency of S²⁻ from the liquid used as the monitoring parameter of biofilm formation is suggested. After start-up period accomplished, no notable influence observed on removal efficiency when reducing supply of carbon source in trickling liquid through two different methods. The results show that the elimination of hydrogen sulphide in waste gas mainly attributed to autotrophic bacteria.

Key words: innovative carrier; biotrickling filter; gaseous hydrogen sulphide; start-up; biological deodorization

硫化氢是恶臭物的主要成分之一, 在工业生产和环境修复过程中广泛存在^[1]。上个世纪 50 年代以来人们开展了去除恶臭物的广泛研究, 大致发展了物理化学方法和生物法 2 大类技术, 生物法处理空气中气态微量或痕量污染物具有成本低、无二次污染等特点一直备受关注^[2~ 4]。生物滴滤床通过采用人工接种特定种群的微生物、强化的喷淋有效控制填料床内微生物的微生态环境以及采用人工或天然的惰性填料避免填料的自降解, 这些改进使其相对于传统生物处理技术具有基质谱广、负荷高、可操控性强等优点^[5, 6], 逐渐成为主流技术。

填料作为反应器内微生物的载体, 其特性对于反应器的表现有重要影响。本试验采用高密度聚乙烯改良型拉西环专利填料, 其在水处理特别是流化

床工艺表现出了优良的挂膜性能, 得到了成功应用, 但在生物法处理气体方面鲜有报道。

生物滴滤床反应器能否快速启动是成败的关键之一, 而启动的关键步骤是挂膜, 挂膜方法一般有快速排泥法、液相间歇式法、气液相联合等方法, 从文献报道来看, 气液相联合挂膜方法优于前 2 种^[7~ 10]。

但在本文的研究过程中, 考虑到填料构造和填充的特殊性, 比较研究了 1 种新的挂膜方法——液相连续流强化挂膜法与气液相联合挂膜法在挂膜速度和挂膜过程中反应器稳定性能, 并探讨了分别经

收稿日期: 2006-01-04; 修订日期: 2006-02-13

基金项目: 江苏省科技攻关项目 (BE2005011)

作者简介: 伍永钢 (1975~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境生物技术, E-mail: wuyonggang@nju.org.cn

* 通讯联系人, E-mail: hqren@nju.edu.cn

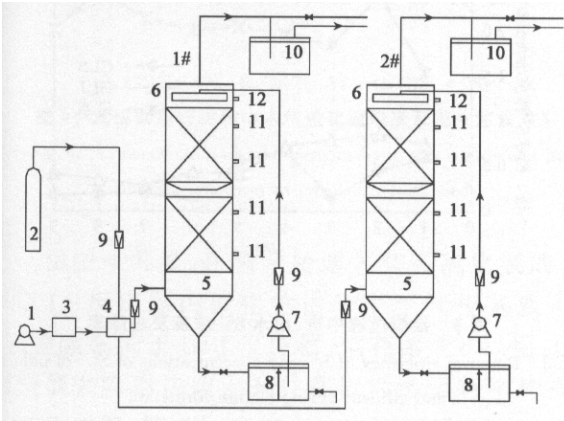
过 2 种方法挂膜后反应器的启动过程稳定性, 进一步考察碳源对气体生物净化过程中的作用, 以初步揭示净化生物机理。

1 材料与方法

1.1 试验装置

试验装置如图 1 所示, 进气经加湿后与来自硫化氢储气瓶中的纯硫化氢气体在混合器混合后从填料塔底部通入, 喷淋液从顶部喷下, 气体净化后从反应器顶部排出到尾气吸收槽。填料塔直径 150mm, 透明有机玻璃制成。填料层总高度 600mm, 分为 2 层, 每层高度均为 300mm, 层间距 100mm。试验期间温度变化在 20~ 28℃之间。试验过程中采用 2 个相同的填料塔, 分别进行 2 种不同的挂膜和启动试验。

填料采用新型高密度聚乙烯改良型拉西环, 直径 12~ 15 mm, 比重 0.88~ 0.97 kg/dm³, 按照大小及比重的规格分别填充于反应器的下层和上层。



1. 空气泵; 2. 硫化氢储气瓶; 3. 加湿器; 4. 混合器; 5. 生物滴滤床; 6. 喷淋头; 7. 喷淋泵; 8. 喷淋液储槽; 9. 流量计; 10. 尾气吸收槽; 11. 取样口; 12. 溢流口

图 1 生物滴滤床除硫化氢试验装置

Fig. 1 Schematics of pilot-scale biotrickling bed treating gaseous hydrogen sulphide

1.2 微生物驯化与培养

取自城市污水处理厂的活性污泥 5 L 投入含 20 L 营养液的培养桶内进行扩大培养, 3 d 后开始驯化。驯化每 24 h 为 1 个循环: 曝气 22 h, 静置 1 h, 去除上清液, 用自来水清洗 1 次以去除丝状菌, 然后投入含 S²⁻ 50 mg/L 的新鲜营养液 20 L, 营养液配方见参考文献[11]。每 2 h 测定 S²⁻ 和 SO₄²⁻ 浓度, 每 24 h 测定 MLSS 浓度。

1.3 反应器挂膜

将驯化好的污泥分成等体积投入 2 个填料塔,

浸泡 24 h 后放空填料塔开始挂膜。

1 号反应器进行液相连续流强化挂膜 (continuous liquid stream, CLS), 反应器放空后充满新鲜营养液, 同时开始曝气, 曝气量 0.8 m³/h, 24 h 后开始从反应器底部进营养液, 同时顶部溢流。2 号反应器进行气液相联合挂膜 (gas liquid joint, GLJ), 反应器放空后即通入空气并开始喷淋, 通气量为 1.0 m³/h, 喷淋量为 5 L/h。

2 个反应器通过液相供给的硫负荷 (S²⁻) 均为 1 500mg/d, COD 负荷均为 8 000mg/d, 2 个反应器营养液均不循环, 挂膜试验共进行 9 d。连续监测 2 个反应器进出水的 S²⁻ 浓度, 同时观察填料表面生物膜生长情况。

1.4 反应器启动

挂膜完成以后, 2 个反应器开始通入含硫化氢的空气, 进行了 2 个反应器启动试验。通过逐步提高进气浓度和缩短空床停留时间 (gas retention time, GRT) 2 种方法提高负荷, 硫化氢浓度在 94~ 343 mg/m³, 停留时间为 25~ 47 s, 喷淋量为 5 L/h。按照空床停留时间的不同, 将启动过程分为 A、B、C 3 个阶段, 具体参数见表 1。

表 1 反应器启动过程中各操作参数

Table 1 Operational parameters during the start-up of the reactors

启动阶段	GRT /s	进气硫化氢浓度 /mg·m ⁻³	喷淋量 /L·h ⁻¹	进气负荷 /kg·m ⁻³	持续时间 /d
A	47	94~ 150	5	7.52~ 12	1~ 6
B	37	207~ 327	5	20.7~ 32.7	7~ 13
C	25	309~ 357	5	46.4~ 53.5	14~ 19

2 个反应器均启动结束, 在相同的高硫化氢负荷条件下具有相同去除率时, 开始考察喷淋液中的碳源对硫化氢去除的影响, 以进一步探讨硫化氢净化机理。CLS 反应器每 7 d 喷淋液中碳源含量减少 30% (以 COD 计), 第 3 周碳源浓度降为 0 mg/L; GLJ 反应器在第 1 周碳源浓度即降到 0 mg/L。具体实验安排见表 2。在碳源浓度减少的同时测定硫化氢去除率。

表 2 喷淋液中碳源浓度 /mg·L⁻¹

Table 2 Concentrations of carbon source in the biotrickling liquid/mg·L⁻¹

时间/d	CLS 反应器	GLJ 反应器
1~ 7	400	0
8~ 14	280	0
14~ 21	0	0

1.5 分析方法

硫化氢: 亚甲基蓝分光光度法^[12]; S^{2-} : 碘量法^[12]; SO_4^{2-} : 铬酸钡分光光度法^[12]; MLSS: 重量法^[13].

2 结果与讨论

2.1 污泥的驯化

5 L 接种活性泥在培养桶内进行了 8 d 的驯化, 同时测定培养桶 MLSS 和每个驯化循环第 9 h 培养桶中 S^{2-} 及 SO_4^{2-} 的浓度变化, 结果如图 2 所示. 由图 2 可见, 在刚开始投加 S^{2-} 时, MLSS 值和 S^{2-} 浓度均明显下降, 同时观察到絮体变得松散, 沉降性能变差, 同时颜色变为灰白. 这表明污泥中大量不能降解 S^{2-} 的微生物被杀死, 同时能降解 S^{2-} 的微生物数量太少, 不能承受高负荷 S^{2-} , 大量 S^{2-} 被转化成硫聚物 S_x . 第 3 d, MLSS 值降到最低值, 表明不能降解 S^{2-} 的微生物死亡并作为 COD 为能利用 S^2 的异养硫化细菌利用. 随着驯化时间的延长, 在第 5 d MLSS 值趋于稳定. 从图 2 也可看出, 在驯化开始时, S^{2-} 浓度下降明显而 SO_4^{2-} 浓度增长缓慢, 表明 S^{2-} 主要被转化为中间产物, SO_4^{2-} 浓度随着驯化时间的延长逐渐升高, 并在第 7 d 基本达到稳定. 这表明培养桶内微生物已经达到稳态, 可以进行挂膜.

图 2 的数据还表明, 作为微生物驯化监测指标, MLSS 值达到稳态时, SO_4^{2-} 浓度小于 0.5 mmol/L, 远小于稳定时的浓度 2.31 mmol/L. 这说明 SO_4^{2-} 浓度作为驯化的监测指标要滞后于 MLSS.

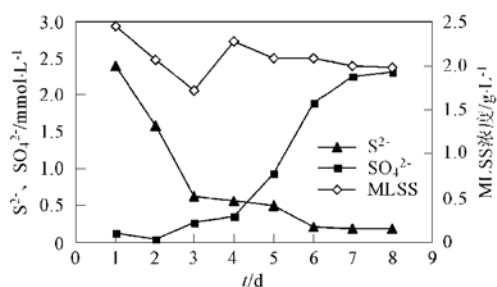


图 2 污泥驯化过程中 MLSS S^{2-} 和 SO_4^{2-} 浓度的变化

Fig. 2 Changes of MLSS, S^{2-} and SO_4^{2-} concentrations during domestication of activated sludge

2.2 反应器挂膜

反应器挂膜过程中每 24 h 测定 1 次反应器进出水 S^{2-} 浓度并计算去除率, 结果如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 液相连续流强化挂膜 (CLS) 的 S^{2-} 去除率基本高于气液相联合挂膜 (GLJ), 但第 3 d 时观察到前者反应器内营养液变得浑浊, 表明有大量

悬浮态微生物与固定于填料上的微生物竞争营养, 于是对 CLS 反应器内营养液进行了更换, 从图 3 可以看到更换营养液后第 4 d CLS 的 S^{2-} 去除率明显下降, 但在随后的 2 d 内去除率很快上升并于第 6 d 恢复到营养液更换前的水平, 这表明在去除了悬浮态微生物后附着于填料上的微生物大量繁殖. 第 7 d, CLS 反应器完成挂膜; 而 GLJ 的 S^{2-} 去除率一直缓慢增长, 在第 8 d 去除率微弱下降, 分析可能是由于填料表面硫聚物的积累导致的传质困难造成的.

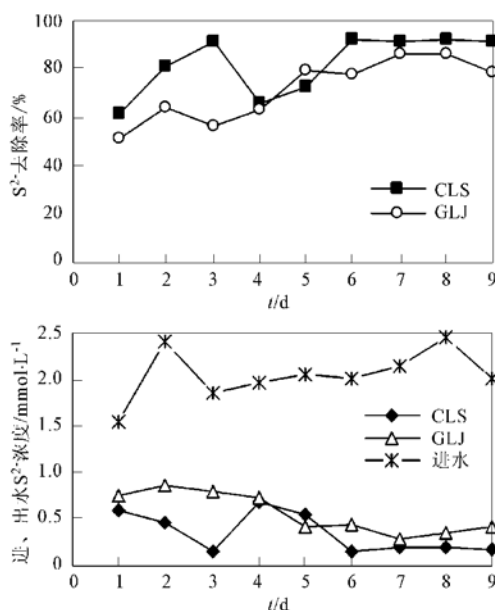


图 3 挂膜过程中进、出水 S^{2-} 浓度及去除率

Fig. 3 Removal efficiency of S^{2-} and concentrations of S^{2-} of influent and effluent during biofilm formation

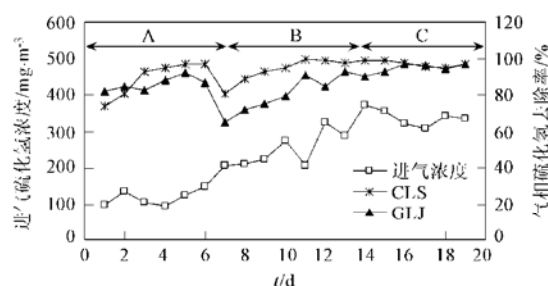
实际观察中还发现, 在第 3 d CLS 反应器中明显见到斑点状黄色生物膜形成, 而 GLJ 反应器能见到填料表面有白色硫聚物产生, 未见明显生物膜, 在第 6 d CLS 反应器内填料表面可见到已形成均匀的生物膜, 膜呈土黄色, GLJ 反应器也可见有灰白色生物膜附着, 第 6 d 以后 CLS 反应器 S^{2-} 去除率保持稳定, 第 9 d 结束挂膜, 进入通气试验.

生物膜的生长过程一般认为由微生物向载体表面的运送(接种)、可逆附着、不可逆附着、固定微生物的增长这几个过程组成^[14]. 对于本实验设计的液相连续流强化挂膜方法在接种后的生物膜培养过程中, 在培养开始时可逆附着和不可逆附着同时发生, 虽然悬浮相与固定相之间的浓度梯度有利于可逆附着的发生, 但是当不可逆附着已经发生时(填料表面观察到斑点状生物膜), 大量悬浮于液相中的微生物与固定于填料上的不可逆附着微生物竞争营养, 不

利于生物膜的生长,事实上更换营养液后, GLJ 反应器内营养液再未出现混浊,生物膜生长迅速.这表明,在采用本法进行挂膜的过程中,适时排出反应器内悬浮态微生物对于生物膜的迅速生长至关重要.

2.3 反应器启动

挂膜完成后进行了 2 个反应器的启动,主要控制了硫化氢进气浓度和空床停留时间(GRT) 2 个参数,硫化氢浓度 94~ 343 mg/m³,停留时间为 25~ 47 s,喷淋量为 5 L/h,采用逐步提高进气浓度和缩短空床停留时间 2 种方法提高负荷,试验结果见图 4.



A. GRT= 47s; B. GRT= 37s; C. GRT= 25s

图 4 反应器运行过程中进气硫化氢浓度及硫化氢去除率

Fig. 4 Concentration of inlet gaseous hydrogen sulfide and its removal efficiency of two biotrickling beds

由图 4 可见,在刚开始通入气态硫化氢的 2 d 内,CLS 反应器内微生物由于对于气相基质不适应,去除率低于 GLJ 反应器,但在第 3 d 以后,CLS 反应器去除率快速上升并在以后的运行中均高于 GLJ 反应器.第 7 d, GRT 由 47s 缩短到 37s 时,2 个反应器去除率都出现了明显下降,CLS 反应器去除率下降了 16.5%, GLJ 反应器去除率下降了 26.8%,而 CLS 反应器在第 10 d 去除率就恢复到 95% 以上, GLJ 反应器恢复得较慢.第 12 d 反应器入口硫化氢浓度突然上升,从 207 mg/m³ 上升到 327 mg/m³, CLS 表现出了稳定的去除性能, GLJ 去除率有明显下降.第 14 d GRT 由 37s 缩短到 25s 时, GLJ 反应器去除率有轻微下降而 CLS 反应器未见明显影响.随着反应器运行时间的延长,2 个反应器去除率逐渐接近,在第 16 d 达到一致.

在持续 19 d 的去除硫化氢的试验中, CLS 反应器除了开始阶段对气相基质不适应而造成去除率较低外,在稳定运行、工艺参数突然改变(GRT 缩短)、入口浓度波动等情形下的表现均优于 GLJ 反应器,说明 CLS 反应器具有更多的活性生物量.由于填料密度与水接近, CLS 反应器在启动的过程中

整个填料床在液相中处于悬浮状态,接种微生物不易流失,且与填料接触均匀.反应器内可以较快获得较高的微生物浓度,有利于不可逆附着的发生,在及时排出悬浮态微生物后易于获得均匀的生物膜和较大的有效生物量,而 GLJ 反应器启动过程中整个填料床在气相中保持固定,由于接种微生物数量很少,而在挂膜开始时接种微生物与填料间并未形成不可逆附着,这时接种微生物很容易被喷淋液从填料表面冲走,而最终造成获得的有效生物量较少且分布不均匀.在启动完成以后,由于喷淋的不均匀而造成的填料表面生物膜的部分湿润^[15], CLS 反应器表面的活性生物量逐渐减少,随着运行时间的延长,最终与 GLJ 反应器趋于一致.

2.4 硫化氢去除机理分析

启动结束后, CLS 反应器和 GLJ 反应器分别以不同的方式减少喷淋液中碳源浓度,同时测定硫化氢去除率,结果见图 5. 由图 5 可知,在入口硫化氢浓度在 117~ 460 mg/m³ 范围内,尽管 2 个反应器的喷淋液中碳源浓度存在极大差异,但硫化氢气体去除率却极为相近.除了当入口浓度大于 420 mg/m³ 时(第 4 d 和第 6 d)和改变 GRT(由 25s 到 19s)时,2 个反应器去除率有轻微下降之外,其他时间去除率一直稳定在 95% 以上,这表明碳源对于硫化氢去除率没有明显影响.

一般认为硫化氢在生物滴滤床内的降解主要由自养硫杆菌完成,也有极少数降解硫化氢的异养菌报道^[16]. 本研究中以自养菌为主体净化硫化氢气体,自养菌生长缓慢,这有利于减少剩余生物量的形成,这意味着运行过程中可以减少反应器的反冲次数,减少处理过程中碳源的投入,从而使高密度聚乙烯改良型拉西环生物滴滤床反应器的运行更为经济.

3 结论

(1) 新型惰性填料用于生物滴滤床处理硫化氢恶臭气体启动时间短,处理效果好,具有良好的应用前景.

(2) 污泥驯化试验结果表明,采用 SO₄²⁻ 浓度作为驯化完成的监测指标优于 MLSS.

(3) 采用液相连续流强化挂膜方法成膜时间短,在 20~ 28 °C 时 7 d 反应器就可启动成功,并且对硫化氢具有较强的去除能力,优于气液相联合挂膜方法.液相 S²⁻ 去除率作为挂膜完成的监测指标更合理.

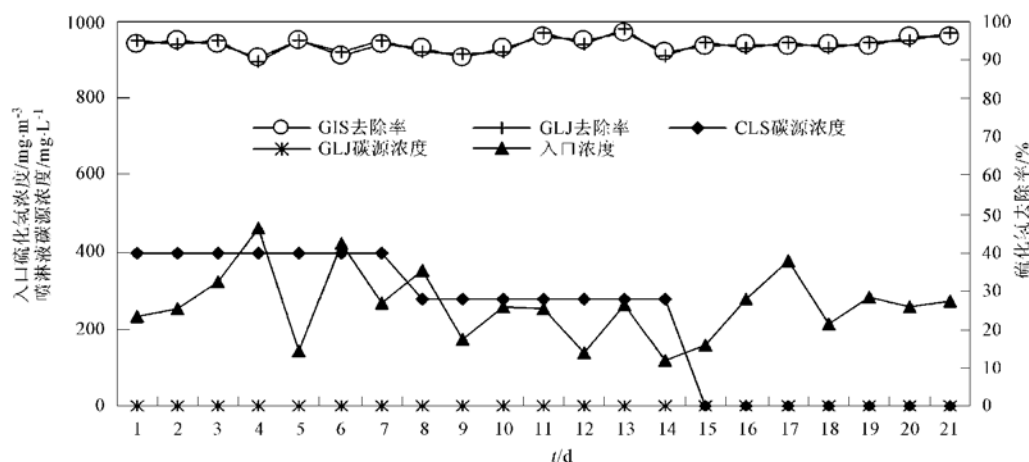


图5 喷淋液停止供应碳源对硫化氢去除率的影响

Fig. 5 Effect of the concentrations of carbon source of trickling liquid on the hydrogen sulfide removal rate

(4) 液相连续流强化挂膜后反应器在稳定运行、工艺参数突然改变(GRT 缩短)、入口浓度波动等情形下的表现均优于气液联合挂膜的反应器,前者在进气浓度最高为 343 mg/m^3 时硫化氢去除率稳定在 95% 以上。

(5) 启动结束后,通过 2 种途径减除喷淋液中的碳源并未影响硫化氢的去除率,进一步表明硫化氢气体的生物净化机理很可能由自养菌完成。

参考文献:

- [1] McNevin D, Barford J. Biofiltration as an odour abatement strategy[J]. *Biochem. Eng. J.*, 2000, **5**: 231~ 242.
- [2] Leson G, Winer A M. Biofiltration: an innovative air pollution control technology for VOC emission [J]. *J. Air Waste Management Assoc.*, 1991, **41**: 1045~ 1054.
- [3] Fortin N Y, Deshusses M A. Treatment of Methyl *tert*-Butyl Ether Vapors in Biotrickling Filters. 1. Reactor Startup, Steady State Performance, and Culture Characteristics [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, **33**(17): 2980~ 2986.
- [4] Cox H H J, Deshusses M A. Effect of Starvation on the Performance and Re-acclimation of Biotrickling Filters for Air Pollution Control[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**(14): 3069~ 3073.
- [5] Kong Z, Farhana L, Fulthorpe R R, *et al.* Treatment of Volatile Organic Compounds in a Biotrickling Filter under Thermophilic Conditions[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2001, **35**(21): 4347~ 4352.
- [6] Philip L, Deshusses M A. Sulfur Dioxide Treatment from Flue Gases Using a Biotrickling Filter-Bioreactor System [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2003, **37**(9): 1978~ 1982.
- [7] Zhou Q, Huang Y L, Tseng D H, *et al.* A Trickling Fibrous Bed Bioreactor for Biofiltration of Benzene in Air [J]. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1998, **73**: 359~ 368.
- [8] Duan H, Koe L C C, Yan R. Treatment of H_2S using a horizontal biotrickling filter based on biological activated carbon: reactor setup and performance evaluation[J]. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2005, **67**: 143~ 149.
- [9] 王丽萍, 吴光前, 何士龙, 等. 高效生物滴滤系统净化甲苯废气快速启动研究[J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2004, **36**(4): 446 ~ 449.
- [10] 尚巍, 王启山, 石磊, 等. 生物滤塔处理 VOCs 的挂膜启动方法研究[J]. *城市环境与城市生态*, 2002, **15**(2): 41~ 43.
- [11] Ng Y L, Yan R, Chen X G, *et al.* Use of activated carbon as a support medium for H_2S biofiltration and effect of bacterial immobilization on available pore surface[J]. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2004, **66**: 259~ 265.
- [12] 国家环保总局. 水和废水检测分析方法 [M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 1998.
- [13] 俞毓馨, 吴国庆, 孟宪庭. 环境工程微生物检验手册 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [14] 刘雨, 赵庆良, 郑兴灿. 生物膜法污水处理技术 [M]. 北京: 中国建筑工业出版社, 2000.
- [15] Kim S, Deshusses M A. Development and experimental validation of a conceptual model for biotrickling filtration of H_2S [J]. *Environ. Prog.*, 2003, **22**: 119~ 128.
- [16] Chung Y C, Huang C, Tseng C P. Biological elimination of H_2S and NH_3 from wastegases by biofilter packed with immobilized heterotrophic bacteria [J]. *Chemosphere*, 2001, **43**: 1043 ~ 1050.